










Apparatus for analytically determining organic substances.

Patent number: EP0260469
Publication date: 1988-03-23
Inventor: COULSTON FREDERIK PROF DR; KORTE
FRIEDRICH PROF DR; PARLAR AHMET DR
Applicant: STRAHLEN UMWELTFORSCH GMBH (DE);
COULSTON INT CORP (US)
Classification:
- **International:** G01N27/62; H01J49/02; H01J49/04; H01J49/42
- **European:** H01J49/02B, H01J49/04, H01J49/42
Application number: EP19870112082 19870820
Priority number(s): DE19863631862 19860919

Also published as:

 EP0260469 (A3)
 DE3631862 (A1)
 DD282779 (A5)
 EP0260469 (B1)

Cited documents:

 EP0195296
 EP0122006
 EP0042789
 EP0032984
 JP61292847

Abstract of EP0260469

An apparatus for analytically determining organic substances which are present in concentrations up to the ppm and ppt range by mass analysis, in which the substances are to be transferred from a stock container to a mass analyzer, the stock container can be connected directly to the mass analyzer via a metering apparatus and the mass analyzer is a quadrupole mass spectrometer having a channeltron electron multiplier and a mass correction diaphragm. The object of the invention is to design the above apparatus in such a way that substances which are present in the ppm to ppt range can be detected directly by mass analysis. The solution provided by the invention is characterised in that the passage opening of the mass correction diaphragm can be designed to be variably adjustable.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **87112082.0**

⑤① Int. Cl. 4: **G01N 27/62**, **H01J 49/42**,
H01J 49/04

㉒ Anmeldetag: **20.08.87**

③① Priorität: **19.09.86 DE 3631862**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.88 Patentblatt 88/12

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **GESELLSCHAFT FÜR STRAHLEN-
UND UMWELTFORSCHUNG M.B.H.**
Ingolstädter Landstrasse 1 Post
Oberschleissheim
D-8042 Neuherberg(DE)

Anmelder: Coulston International Corporation
1092 Madison Avenue
Albany, N.Y. 12208(US)

⑦② Erfinder: **Parlar, Ahmet, Dr.**
Angerstrasse 8
D-8053 Attenkirchen(DE)
Erfinder: **Korte, Friedrich, Prof. Dr.**
Sonnenstrasse 2
D-8053 Attenkirchen(DE)
Erfinder: **Coulston, Frederik, Prof. Dr.**
17 Woodlawn Ave R. D. 2
New York 12144(US)

⑦④ Vertreter: **Gottlob, Peter**
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Stabs. Patente und Lizenzen Weberstrasse 5
D-7500 Karlsruhe 1(DE)

⑤④ **Einrichtung zur analytischen Bestimmung von organischen Stoffen.**

EP 0 260 469 A2
⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Einrichtung zur analytischen Bestimmung von organischen Stoffen, die in Konzentrationen bis in den ppm- und ppt-Bereich vorliegen, mittels Massenanalyse, wobei die Stoffe aus einem Vorratsbehälter in einen Massenanalysator zu überführen sind, der Vorratsbehälter über eine Dosiereinrichtung direkt mit dem Massenanalysator verbindbar und der Massenanalysator ein Quadrupol-Massenspektrometer mit einem Channeltron-electro-multiplier und Massenkorrekturblende ist. Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, die e. g. Einrichtung derart auszugestalten, daß auch Stoffe, die im ppm- bis ppt-Bereich vorliegen, direkt massenanalytisch nachgewiesen werden können. Die Lösung der Erfindung ist

dadurch gekennzeichnet, daß die Durchtrittsöffnung der Massenkorrekturblende variabel einstellbar ausgebildet ist.

Einrichtung zur analytischen Bestimmung von organischen Stoffen

Die Erfindung betrifft eine Einrichtung zur analytischen Bestimmung von organischen Stoffen, die in Konzentrationen bis in den ppm- und ppt-Bereich vorliegen, mittels Massenanalyse, wobei die Stoffe aus einem Vorratsbehälter in einen Massenanalysator zu überführen sind, der Vorratsbehälter über eine Dosiereinrichtung direkt mit dem Massenanalysator verbindbar und der Massenanalysator ein Quadrupol-Massenspektrometer mit einem Channeltron-electro-multiplier und Massenkorrekturblende ist (gemäß Patentanmeldung P 35 10 378.7-52).

Die analytische Bestimmung von organischen Chemikalien in der Gasphase wird aus allgemein bekannten Gründen von großen Schwierigkeiten begleitet, die einen direkten Einfluß auf die Konzentrationsgrenzen der zu messenden Chemikalien ausüben. Die üblichen Methoden setzen in vielen Fällen einen Anreicherungsschritt voraus. Während dieser komplizierten Prozeduren können aber erhebliche Fehler auftreten, da sowohl die Probenahme als auch die Komprimierung nicht standardisierbar sind. Bei Proben transport treten große Substanzverluste auf, wenn zu diesem Zweck Gasmäuse bzw. Gasspritzen eingesetzt werden. Es ist außerdem zu berücksichtigen, daß im Falle einer Gasphasenreaktion die Umsetzungen während des Transportes naturgemäß weiterlaufen, was mit der Verfälschung der Endresultate direkt gekoppelt ist. In den seltensten Fällen sind die Nachweis- und Bestimmungsmethoden zufriedenstellend direkt mit dem Probenraum oder Rezipienten kombiniert, wobei die bekannten Systeme auf der Basis der speziellen spektroskopischen Methoden arbeiten.

Es existieren zur Zeit noch nicht einmal Systeme zur Direktbestimmung der chemischen Zusammensetzung der Gasphasengemische ohne Anreicherung im ppb-Bereich. Der direkte Einsatz von Massenanalysatoren ist ebenfalls für solche Nachweisbereiche ungeeignet, da ihre Betriebsparameter, z.B. der Betriebsdruckbereich von 10^{-4} - 10^{-6} torr, ein derart hohes Rausch/Signal-Verhältnis verursacht, daß die im ppb-Bereich oder darunter vorliegenden Stoffe nicht festgestellt werden können. Eine Reduzierung des Betriebsdruckes auf Werte unterhalb 10^{-6} torr, die dem gewünschten Meßbereich nahe kämen, würde lediglich bewirken, daß sowohl das Rauschen als auch das Meßsignal eliminiert sind.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, die e. g. Einrichtung derart auszugestalten, daß auch Stoffe, die im ppm-bis ppt-Bereich vorliegen, direkt massenanalytisch nachgewiesen werden können.

Die Lösung ist erfindungsgemäß im kennzeichnenden Merkmal des Anspruches 1 beschrieben.

Der weitere Anspruch gibt eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung an.

Die Erfindung eignet sich insbesondere zur Bestimmung der Photostabilität leicht flüchtiger organischer Verbindungen (z.B. Umweltchemikalien, Konzentration-/Zeitdiagramme. Halbwertszeiten, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten), der Photostabilität schwer verdampfbarer Verbindungen (Umweltchemikalien, die zu den 1,2-Diketonen gezählt werden; das entstehende CO mit einer Nachweisgrenze von 200 ppt), der Arbeitsplatzkonzentration organischer Chemikalien in einer Produktionsstätte (Benzol und 1,2-trans-Dichlorethylen-Konzentration; Nachweisgrenze 100 ppt - 5 ppb), der Konzentration organischer Chemikalien in geschlossenen Räumen (Pentachlorphenol-Nachweis in Büroräumen; $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ - $55\mu\text{g}/\text{m}^3$), Analyse wäßriger und fester Proben (Benzolnachweis aus dem Fluß Goldach/Kreis Erding: Nachweisgrenze 10 ppb; und CO_2 -Nachweis aus dem Trägermaterial (Kieselgel, Aluminiumoxid neutral, Montmorillonid, Sände aus Tolorosa, Ägypten, Libyen und Saudi Arabien nach den Mineralisierungsexperimenten unter standardisierten Bedingungen: Nachweisgrenze für CO_2 mind. 100 ppt)) sowie der Konzentration von toxischen Substanzen in Inhalationskammern (Biacetyl, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Freon 11 und 12, Benzaldehyd, Chlorbenzol und 1,2-Trans-Dichlorethylen; Nachweisgrenze mind. 100 - 500 ppt).

Als Anwendungsgebiete eignen sich die Blutalkoholbestimmung, Bestimmung leicht flüchtiger Verbindungen im Urin (z.B. Ketone), Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe im Fettgewebe, Bestimmung leicht flüchtiger Produkte aus dem Klärschlamm, Müllschlacke und Flugasche, Überwachung der Straßen- und Stadtluft (alle Schadstoffe einschließlich Stickoxide, Schwefeldioxid und organische Umweltchemikalien in der Luft), Kontrolle der Abgase aus Verbrennungsmaschinen und deren einwandfreie Identifizierung und Quantifizierung, Überprüfung der Vollständigkeit der Gasphasenreaktion in der chemischen Industrie (z.B. Ammoniak-Synthese), thermische Zersetzbarkeit der Marktartikel aus der Halbleiterindustrie, Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Stickstoff und anderen Gasen in verschiedenen Bereichen der Industrie und die Kontrolle der thermischen Zersetzung organischer Umweltchemikalien bei der Müllverbrennung und Pyrolyse-Prozessen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels mittels der Fig. 1 und 2 näher erläutert.

Die aus Fig. 1 ersichtliche Anlage besteht im wesentlichen aus 3 Teilen, nämlich aus einem Vakuum-kontrollierbaren Rezipiententeil 1, einem optimierten Massenanalysatorsystem 2 und einem speziellen Separatorsystem 3.

Der Rezipiententeil 1 besteht aus einem kugelförmigen Glasreaktor 4 mit variierbaren Rezipientengrößen zwischen 1 - 400 l und Zusatzeinsätzen, z.B. Bestrahler 5, für verschiedene Zwecke. Der Rezipient ist von einem Heizmantel 6 umgeben, der Temperaturbereiche bis zu 200°C ermöglicht. Das gesamte System 1 kann mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe 7 (hier Galileo PT-60) bis auf 10^{-8} torr evakuiert werden. Durch Einsatz eines viton-gedichteten Schieberventils kann der Reaktionsraum 8 vom Pumpenstand getrennt werden (Vorpumpe 9: Edwards E2 M8). Nach Erreichen des gewünschten Druckes können aus dem Einlaßsystem 10 die Proben oder Probenteile mit den Stoffen in die Gasphase gebracht und deren Konzentration mit Hilfe der Druckmessungen bestimmt werden. Das Einlaßsystem 10 besteht aus einem Edelmetallgehäuse mit 4 Vakuumabdichtbaren Öffnungen. Von der oberen Seite ist es mit einem gefederten Metallstab 11 versehen, mit dessen Hilfe die flüchtigen Proben, die sich in standardisierbaren Kapillaren befinden, mechanisch freigesetzt werden können. Für Festproben stehen Porzellanschiffchen zur Verfügung. Unterhalb des Einlaßsystems 10 ist eine variierbare Gasventilkomposition 12 (CJT Vakuum-Technik, Ramelsbach) untergebracht, die die Aufgabe hat, gasförmige Proben kontrolliert in den Reaktor 4 einzulassen.

Der Rezipiententeil 1 bietet Arbeitsmöglichkeiten in den Druckbereichen $1 - 10^{-8}$ torr und in verschiedenen Druckbereichen mit unterschiedlichen Rezipientenvolumen unter Verwendung von Gas bzw. Gasgemischen.

Beim optimierten Massenanalysatorsystem 2 mit dem speziellen Separatorteil 3 wird ein Quadrupol-Massenspektrometer 13 (UTI, 10-02) verwendet, das durch Installation eines channeltron-electro-multipliers 14 mit einer Massenkorrekturblende 15, sowie durch Einbau einer Ionenpumpe 16 (Varian Vacion 8 l/s) modifiziert ist, wobei die Ionenpumpe 16 senkrecht zu der Massenanalysator-turbomolekularpumpeneinheit 17 angebracht wird. Die optimale Funktionsweise der Anlage wurde nach folgenden Punkten bewertet:

a) Dichtigkeit des gesamten Systems mit Hilfe der Druckanstiegsmessungen gegen Zeit, wobei die maximale zulässige Leckrate 1×10^{-5} torr l/s beträgt und

b) Empfindlichkeitsmessungen am Quadrupol 13 anhand der Referenzverbindungen Benzol, Diacetyl und Chloroform, wobei eine Nachweisgrenze von mindestens 100 ppb erreicht wird.

Der Massenanalysator 13 wird gewöhnlicherweise im Druckbereich zwischen 10^{-4} und 10^{-6} torr betrieben. Der Nachweis der Ionen, und zwar sowohl die der zu untersuchenden Stoffe als auch der anderen Gasbestandteile (Verunreinigungen), erfolgt mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers. Sollen Konzentrationen der Stoffe im ppb-bzw. ppt-Bereich nachgewiesen werden, genügt es nicht einfach, den Vakuumbereich im Massenanalysator 13 entsprechend zu erhöhen, da in diesem Falle das Signal/Rausch-Verhältnis die Messung unmöglich macht. Andererseits würde zwar eine reine Druckerniedrigung wiederum für saubere Meßbedingungen sorgen, im vorliegenden Falle würde sie den Nachweis der Stoffe aber verhindern, da ihre Konzentration in der Ionenquelle entsprechend erniedrigt würde. Bei der Erfindung wird zwar auch der Druckbereich des Massenanalysators 13 in Bereiche von 10^{-8} torr heruntergedrückt, so daß das Rauschen verschwindet, aber durch die Verwendung des channeltron-electromultipliers 14 mit Massenkorrekturblende 15 die Empfindlichkeit des Nachweises der Stoffe erheblich verbessert. Es entstehen quasi Reinspektren der Stoffe.

Die Massenkorrekturblende 15 ist nicht direkt beim Channeltron 14 angeordnet, sondern zwischen dem Eingang zur Turbomolekularpumpe 17 und dem Zugang zur Ionenpumpe 16 eingefügt, d. h. unterhalb der Ionenpumpe 16. Diese Lage ist besonders günstig, da eine Platzierung oberhalb der Ionenpumpe den Reinigungsprozeß unnötig verzögern könnte.

Die Massenkorrekturblende 15 dient der Regulierung und Erhöhung der relativen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bzw. Konzentrationen der einzelnen Moleküle im Analysator 13. Hierzu ist ihre Durchtrittsöffnung 31 in ihrem Durchmesser variabel entweder manuell oder automatisch einstellbar. Sie weist einen Aufbau auf, der dem einer Irisblende einer optischen Kamera entsprechen kann. Der Regulator 32 für die Massenkorrekturblende 15/31 kann entweder von Hand (Stellung des Schalters 43 auf Position 33) oder automatisch (Stellung auf 34) betrieben werden.

Bei automatischem Betrieb steht er über eine Kontrolleinheit 35 und ein Interface 36 mit einer Prozessoreinheit 37 in Verbindung. Diese Prozessoreinheit 37 kontrolliert bzw. steuert über eine weitere Kontrolleinheit 38 den Regulator 39 für das Channeltron 14, wenn der Schalter 40 auf die Position 41 geschaltet ist (Automatik). Die Stellung 42 ist wiederum für Handbetrieb gedacht.

Die variable Massenkorrekturblende 15 wird in Zusammenarbeit mit dem Channeltron 14 von der Prozessoreinheit gesteuert. Diese Maßnahme (Öffnen oder Schließen der Durchtrittsöffnung 31) führt zur Intensitätsänderung der Fragmentionen

der betreffenden, auszumessenden Verbindungen. Für jeden Druckbereich sind substanzspezifische Einstellungen der Durchtrittsöffnung 31 zur Optimierung der Nachweisgrenze notwendig. Im Gegensatz zu allen bisherigen Geräten, bei denen die Durchtrittsöffnung konstant auf einen Wert, z. B. für Stickstoff, eingestellt wird, kann somit für jede nachzuweisende Verbindung automatisch die optimale Einstellung der Massenkorrekturblende 15 gefunden werden.

Dieser Sachverhalt ist in der Figur 2 dargestellt. Sie zeigt den Verlauf der Intensität in % gegenüber der Fläche der Durchtrittsöffnung 31 der Massenkorrekturblende 15 mm²/100 für die Verbindungen Benzol (Kurve 44) und Trichloräthylen (Kurve 45). Der Druck ist bei $2,2 \times 10^{-6}$ Torr festgelegt. Beide Kurven 44 und 45 verdeutlichen, daß jeweils eine optimale Durchtrittsfläche (Maximum), z. B. bei ca. 54 mm²/100 und ca. 42 mm²/100, für die Messung automatisch einstellbar ist. Der Außendurchmesser der Massenkorrekturblende 15 beträgt 48 mm, ihre Dicke 2 mm.

Nach der optimalen Einstellung der Massenkorrekturblende 15 werden mittels der Prozesseinheit 37 und der Kontrolleinheit 38 über die Outputspannungen des Channeltron 14 die Intensitäten der Mol- und Fragmentationen erhöht. Dabei werden alle die zu einem Fragment gehörenden Peaks durch gezielte Reduzierung der Auflösung kumulierend registriert.

Der Separatorteil 3 zwischen dem Reaktor 4 und dem Massenanalysatorsystem 2 besteht aus 3 Nadelventilen 28 - 20, die sowohl in Serie als auch parallel kombiniert werden können. Das Nadelventil 18 ist unter normalen Bedingungen geschlossen, d.h. die Drücke im Reaktor 4 liegen über 10^{-6} und die Konzentration der zu untersuchenden Stoffe ist entsprechend hoch. Dann muß die Dosierung über die beiden Reduziernadelventile 19, 20 stufenlos durchgeführt werden, damit sowohl der Druck als auch die Konzentration der Stoffe in für den Massenanalysator 13 geeigneten Wertbereichen liegen. Für den Fall, daß bereits diese Wertbereiche im Reaktor 4 vorherrschen, kann direkt über das Nadelventil 18 angeschlossen werden.

Zur Durchführung der Experimente können kugelförmige Reaktoren 4 aus Pyrexglas verwendet werden, wobei als Lichtquelle 5 unterschiedliche Lampentypen einsetzbar sind. Bei der Verwendung des Gasphase-Massenanalysatorsystems 2 wird das folgende Versuchsschema eingehalten:

1. Einschmelzungen der luftfreien Substanzen in Kapillarröhrchen.
2. Erzeugung der Vakuumbereiche in dem Rezipienten 1 bis auf 10^{-7} - 10^{-8} torr.
3. Dosierung der Chemikalien aus dem Einlaßsystem 10 in den Reaktor 4 bis zu den Anfangskonzentrationen (1-25 ppm).

4. Stabilisierung des Massenanalysators 13 auf die angegebene Konzentration.

5. Betätigung der Lichtquelle 5 nach der Einbrennzeit der Lampe.

6. Messung der Abnahme der Ausgangsverbindungen und Nachweis der Bildung der Photoprodukte mit Hilfe des optimierten Massenanalysatorsystems 2.

Ansprüche

1. Einrichtung zur analytischen Bestimmung von organischen Stoffen, die in Konzentrationen bis in den ppm- und ppt-Bereich vorliegen, mittels Massenanalyse, wobei die Stoffe aus einem Vorratsbehälter in einen Massenanalysator zu überführen sind, der Vorratsbehälter über eine Dosiereinrichtung direkt mit dem Massenanalysator verbindbar und der Massenanalysator ein Quadrupol-Massenspektrometer mit einem Channeltron-electro-multiplier und Massenkorrekturblende ist (gemäß Patentanmeldung P 35 10 378.7-52), dadurch gekennzeichnet, daß die Durchtrittsöffnung (31) der Massenkorrekturblende (15) variabel einstellbar ausgebildet ist.

2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die optimale Einstellung der Durchtrittsöffnung (31) im Zusammenhang mit den Betriebsgrößen des Channeltronelectro-multipliers (14) von einer Prozesseinheit (37) automatisch durchführbar ist.

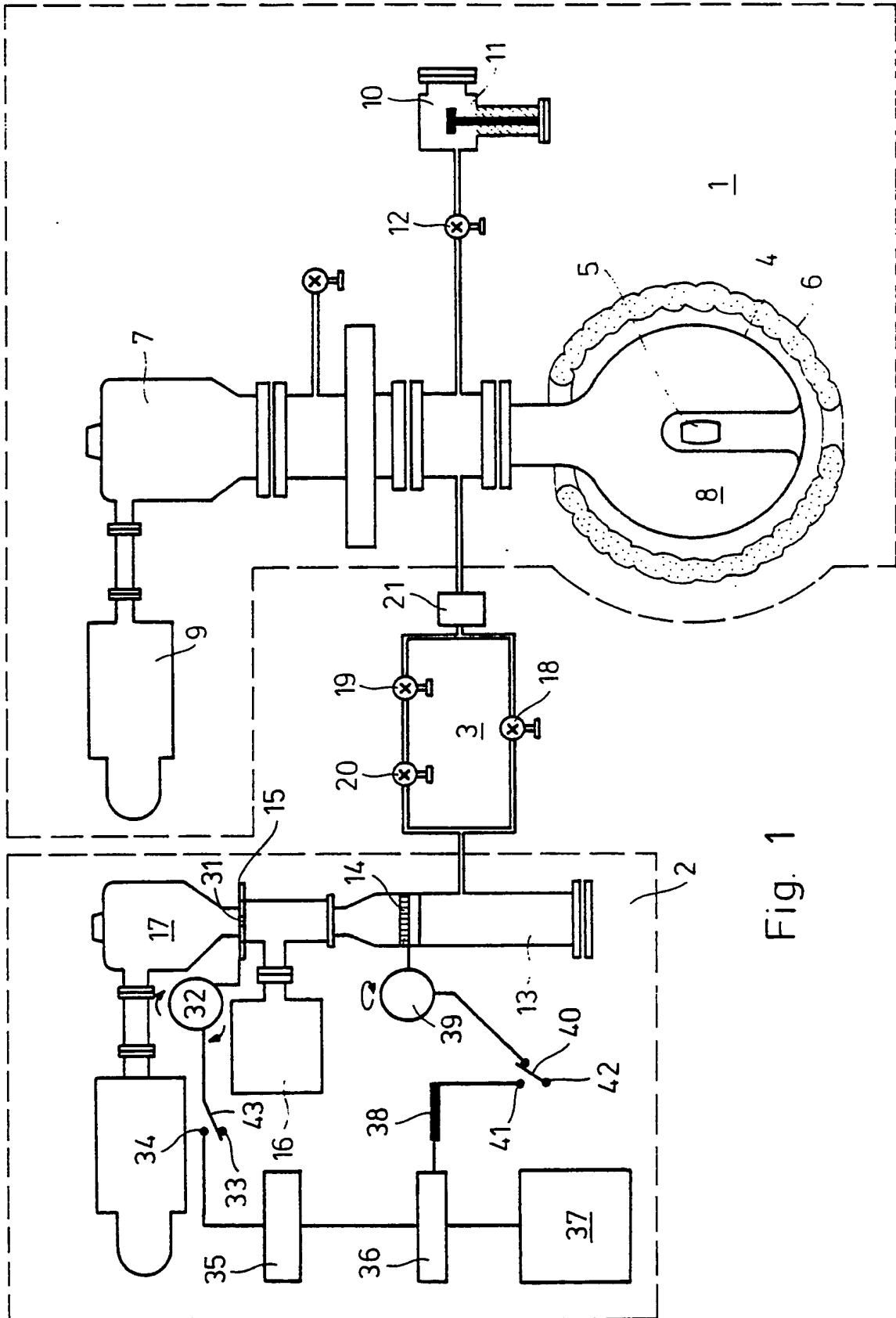


Fig. 1

